

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248060

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C08G 63/08

C08G 63/85

(21)Application number : 05-032184

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.02.1993

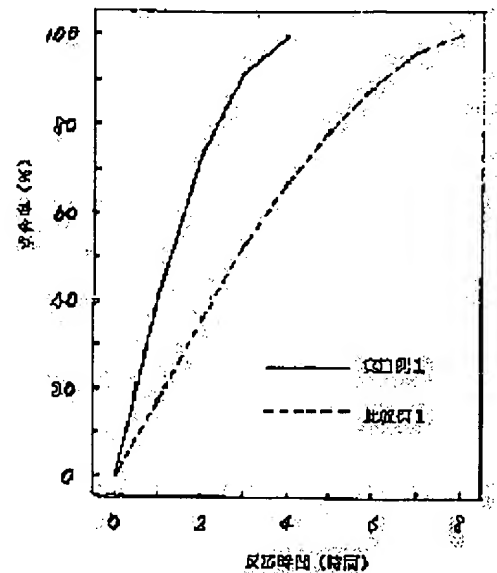
(72)Inventor : WATANABE ICHII
KURODA TAKAYUKI

(54) PRODUCTION OF LACTONE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer useful for molded article, film, etc., having excellent hue and thermal stability by using a complex catalyst comprising a metal compound and a ligand.

CONSTITUTION: A lactone monomer such as ϵ -caprolactone is polymerized in the presence of a complex catalyst comprising a metal compound such as monobutyltin triacetate and a ligand such as hexamethylphosphoric triamide preferably by using a polyhydric alcohol such as ethylene glycol to give the objective polymer as an initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3164456

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06248060 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 09 . 94**

(51) Int. Cl.

C08G 63/08
C08G 63/85

(21) Application number: **05032184**

(22) Date of filing: **22 . 02 . 93**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **WATANABE ICHIJI**
KURODA TAKAYUKI

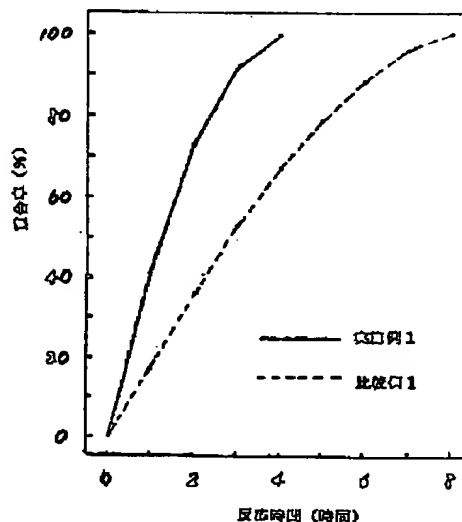
(54) **PRODUCTION OF LACTONE POLYMER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer useful for molded article, film, etc., having excellent hue and thermal stability by using a complex catalyst comprising a metal compound and a ligand.

CONSTITUTION: A lactone monomer such as ϵ -caprolactone is polymerized in the presence of a complex catalyst comprising a metal compound such as monobutyltin triacetate and a ligand such as hexamethylphosphoric triamide preferably by using a polyhydric alcohol such as ethylene glycol to give the objective polymer as an initiator.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248060

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/08	N L Y	7107-4 J		
63/85	N P S	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-32184

(22)出願日 平成5年(1993)2月22日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 渡辺 一司

広島県大竹市玖波4-4-2

(72)発明者 黒田 隆之

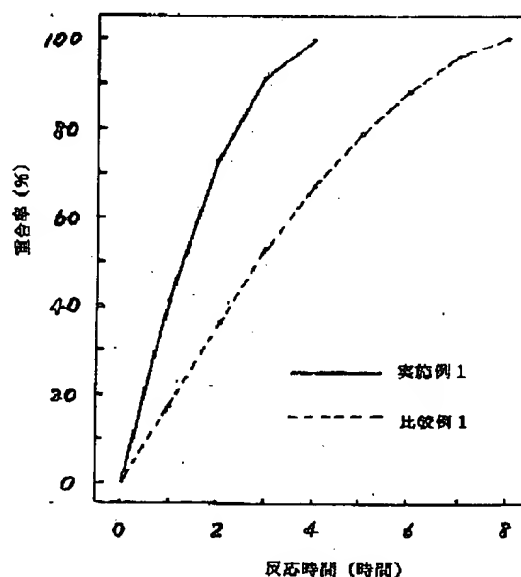
広島県大竹市玖波6-8-5

(54)【発明の名称】 ラクトン重合体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 色相や熱安定性の良いラクトン重合体および重合時の所要時間の短い重合方法を開発すること。

【構成】 スズ化合物その他の金属化合物と配位子よりなる複合触媒を用いるラクトン重合体の製造方法。



ポリ(ε-カプロラクトン)の重合速度比較

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法。

【請求項 2】 金属化合物がスズ化合物である請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 3】 開始剤として多価アルコールを用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 4】 開始剤として分子内に水酸基を有するポリマーを用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【請求項 5】 分子内に二重結合を有するアルコールを開始剤として用いる請求項 1 記載のラクトン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は特定の複合触媒を用いるラクトン重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、有機金属とルイス塩基より成る複合触媒を用いることにより、ラクトン重合体を短時間で速やかに得るための製造方法に関する。

【0002】 ラクトン重合体は、その平均分子量や官能基等の違いにより産業上の多くの分野で広く用いられている。例えば、グリコールを開始剤とした分子量が 500～5000 のラクトン重合体は、ポリウレタン・塗料等の原料として非常に有用であり、ラジカル重合性二重結合を有するラクトン重合体は自動車、家電製品等の分野でアクリル系コーティング材料として利用されている。分子量が 10,000 を超えるラクトン重合体は実用的な機械的強度をもち、プラスチック成形品・フィルム・ホットメルト接着剤等に用いられている。

【0003】

【従来の技術】 ラクトン重合体を得るために用いられる触媒は、数多く知られているが、代表的なものとしては、アルカリ金属系化合物（特公昭 40-26557、U. S. Patent 3,021,314）、アルカリ土類金属化合物（U. S. Patent 3,021,310; 3,021,311）、アルミニウム系化合物（特公昭 43-2473）、無機酸（特公昭 35-497）、テトラブチルチタネートなどのチタン系化合物およびスズ系化合物（特公昭 41-19559; 特公昭 64-1491）等が挙げられる。これらの中で、アルカリ金属系化合物、アルカリ土類金属化合物およびアルミニウム系化合物等は、いず

* れも酸素や水分に接触すると直ちに発火したり分解したりするなど安定性、取扱上の安全性に問題がある。また、ラクトン重合体を得るために用いられる触媒量が比較的多くしばしば色相や熱安定性に悪い影響を与える。

【0004】 無機酸においては、ラクトン重合速度が遅く、更に高分子のラクトン重合体を得られない問題がある。これに対して、テトラブチルチタネート等のチタン系化合物やジブチルスズラウレート、ジブチルスズオキシド、オクチル酸第 1 スズ等のスズ化合物およびクロムモリブデン、タングステン、アンチモン、ジルコニウムおよびランタノイド等の金属化合物は取扱い易く、ラクトン単量体に対して十分の溶解性を有しており、毒性も問題にならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの金属化合物のみを触媒とした場合、ラクトンの重合速度が比較的遅くさらに得られたラクトン重合体の色相や熱安定性が十分に満足できない事や、分子量分布が広すぎるため産業的用途に適用できないこと等がたびたび見られた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ラクトン重合体を製造する際、特定の金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いると、重合速度において極めて速やかにかつ色相や熱安定性に優れたラクトン重合体が安定して得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

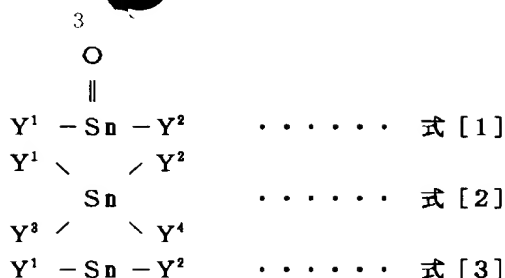
【0007】 即ち、本発明はスズ化合物等の金属化合物と配位子より成る複合触媒を用いることを特徴とするラクトン重合体の製造方法を提供するものである。

【0008】 本発明における金属化合物としては、有機金属化合物、金属ハロゲン化合物、金属酸化物および金属水酸化物等が例示できる。

【0009】 金属元素としては、特に限定されないが、周期表での IIIA、IVA、VIA、および IV 族に属す金属元素が好ましく、その中でスズ、チタン、モリブデン、タングステンおよびランタノイド等が最も好ましく、特にスズにおいては、数多くの化合物が例示できる。

【0010】 本発明におけるスズ化合物を式 [1]、

[2] および [3]



《ここでY¹、Y²、Y³ およびY⁴ は、R-、RO-、RCO-およびハロゲ

ンから任意に選択され、Rは水素、アルキル基およびアリール基から任意に選択される》で示す。

【0011】式[1]～[3]のY¹～Y⁴は同一の置換基でも、すべて異なる置換基でもよく、式[1]～[3]のスズ化合物は単独または2種以上の混合物で用いられる。式[1]～[3]中のR-としては、水素、炭素数1～20のアルキル基および炭素数6～30のアリール基から任意に選択される。

【0012】具体的には水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ウンデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、シクロヘキシルメチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシメチル基、フェニル基、ビフェニル基、アルキル基置換フェニル基およびコハク酸、マレイン酸、フタル酸等の二塩基酸から導入される分子内にエステル基又はカルボキシル基を有したアルケニル基、アルキレン基、フェニル基が挙げられる。

【0013】式[1]～[3]中のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素が挙げられるが、塩素が最も一般的である。

【0014】式[1]に属すスズ化合物の具体的としては、ジブチルスズオキシド、ジメチルスズオキシド、モノブチルスズオキシドヒドロキシド、モノメチルスズオキシドヒドロキシド、モノブチルスズオキシドクロリド、モノブチルスズオキシドメトキシド、ジオクチル酸スズオキシド、モノオクチルスズオキシドヒドロキシド、モノブチルモノオクチル酸スズオキシド、モノブチルモノ酢酸スズオキシドおよびモノブチルモノヘプタン酸スズオキシド等が挙げられる。

【0015】式[2]に属すスズ化合物の具体的としては、ジブチルスズジクロリド、ジメチルスズジクロリド、塩化第2スズ、ジブチルジ(モノブチルマレイン酸)スズ、ジブチルジ(モノメチルマレイン酸)スズ、ジメチルジ(モノブチルマレイン酸)スズ、ジブチルジ(モノブチルコハク酸)スズ、ジブチルジオクチル酸スズ、モノブチルトリブチル酸スズ、モノブチルトリ酢酸

スズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルジメタクリル酸スズ、ジ(モノブチルマレイン酸)ジクロリド、ジオクチル酸スズジクロリドおよびトリオクチル酸クロリド等が挙げられる。

【0016】式[3]に属すスズ化合物の具体的としては、ジオクチル酸スズ、ジラウリル酸スズ、塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズおよびモノブチルスズクロリド等が挙げられる。本発明のスズ化合物において、式[1]～[3]は単量体スズ化合物の構造を示しているが、別に2量体スズ化合物または多量体スズ化合物が含有されていても問題ない。

【0017】本発明におけるスズ以外の金属化合物の具体的としてはテトラn-ブチルチタネート、テトラn-プロピルチタネート、テトラエタノールチタネート、ジシウ酸ジアンモニウムチタンオキシド、ヘキサフッ化チタンジカリウム、ヘキサフッ化チタンジアンモニウム、ジ酢酸モリブデンジオキシド、モリブデンアセチルアセトナート、リンタングステン酸、ジ酢酸ジルコニウムオキシドおよびジ酢酸ランタンオキシド等、数多く挙げられる。

【0018】本発明における配位子とは、金属化合物に電子対(ローンペア)を供与し配位結合による複合触媒を形成し得る化合物である。特に限定を受けないが、周期表でのVB、VIBに属す元素から構成される化合物が一般的である。

【0019】以下具体例を挙げる。チッ素系配位子としては、アンモニア、エチレンジアミン、ピリジン、トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、アゾビスイソブチロニトリル、トリエチレンジアミン、2,2'-ビピリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、リン系配位子としては、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメトキシホスフィン、トリフェノキシホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルホスフィンオキシド、トリ(ジメチルアミノ)ホスフィン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、BINAP、DIOP、CHIRAPHOS等と略される不斉リン配位子、酸素系配位子としては、一酸化炭素、アセトン、アセチルアセトン、ベンゾキノン、クラウンエーテル、その他、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ベンゼン、ペンタメチルシク

ロペンタジエンル、トリフェニルヒ素、トリフェニルヒ素オキシド、トリブチルヒ素、トリフェニルアンチモン、トリフェニルアンチモンオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルオキシド、ジフェニルセレン、ジフェニルジセレンド等が挙げられる。

【0020】金属化合物に対する配位子の配位数、また金属化合物に配位子を配位し複合触媒を製造する方法は、特に限定されない。金属化合物と配位子のモル比においては通常1:0.1～1:8の範囲が好ましく、一番活性が強いモル比に設定し用いることが好ましい。

【0021】複合触媒を製造する方法においては、金属化合物の配位子の性質から種々の温度、圧力、気体雰囲気、添加方法、添加順序等の製造条件を選択することが可能である。例えば、モノブチルスズオキシドヒドロキシドとトリフェニルホスフィンオキシドを用いる場合、それぞれの等モル混合物を室温でラクトン単量体に溶解することだけで、本発明を達成できる。

【0022】本発明における金属化合物と配位子よりなる複合触媒において、安定性、ラクトン単量体に対する溶解性および低毒性等の点にいずれも問題なく、複合触媒の活性を考慮し、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0023】本発明におけるラクトン重合体とは、ラクトン単量体の1分子以上が開環付加反応することにより生成する化合物の集合またはこれらの化合物を50重量%以上含有する混合物である。具体的には、多価アルコールや分子内に水酸基を含有するポリマー等を開始剤としてラクトン単量体を開環付加重合させた粘調液体、ろう状固体、プラスチック等のオリゴマーやポリマーおよびヒドロキシエチルメタクリレートとラクトン単量体との開環付加反応により生成するラジカル重合性二重結合を有するモノマー等が挙げられる。

【0024】ここでのラクトン単量体としては、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、エナントラクトン（7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン）、8-ヒドロキシオクタン酸ラクトン、12-ヒドロキシドデカン酸ラクトン、13-ヒドロキシトリデカン酸ラクトン、14-ヒドロキシテトラデカン酸ラクトン、15-ヒドロキシペンタデカン酸ラクトンおよびこれらラクトンのアルキル誘導体ならびにアルコキシ誘導体である。さらに3-エチルー2-ケト-1, 4-ジオキサン、1, 4-ジオキサン-2-オン、3-プロピルー2-ケト-1, 4-ジオキサン等のジオキサン類も適用される。これらのラクトン単量体は単独または2種以上の混合物として用いられる。

【0025】これらのラクトン単量体の中で実用的価値の最も大きい ϵ -カプロラクトンやメチル化 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-エチルー2-ケト-1, 4-ジオキサン等が好ましく用いられる。

【0026】活性水素を有する開始剤とは、水酸基、ア

ミノ基、チオール基およびカルボキシル基等を分子内に有する化合物やポリマーであり、水、グリコール、トリオール、テトラオール等の多価アルコール、ラジカル重合性二重結合等の官能基を有するアルコール、アミン類および分子内に水酸基を含有するポリマー等が挙げられ、具体的には水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、メトキシエタノール、モノアセチルエチレングリコール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アミノエタノール、6-ヒドロキシヘキサン酸、アリルアルコール、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、水酸基を含有するエポキシ樹脂、水酸基を含有するポリブタジエンおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合またはグラフト化したポリマー等が挙げられる。

【0027】本発明におけるラクトン重合体の製造方法としては特に限定されないが、活性水素を有する開始剤の存在下、一般的には80～230℃、好ましくは100～180℃の温度で、金属化合物と配位子よりなる複合触媒を0.1～1000 ppm、好ましくは1～100 ppm添加し、ラクトン単量体を開環重合（付加）反応する方法が望ましい。

【0028】反応温度が80℃を下回る場合は反応速度が遅く、230℃を上回る場合は酸化反応による着色や生じた重合体の分解反応等が発生し好ましくない。複合触媒量が0.1 ppmを下回る場合にも反応速度が遅く、1000 ppmを超えると生じた重合体の色相、熱安定性等が悪化するため好ましくない。

【0029】また本発明のラクトン重合体を製造する方法では、塊重合、溶液重合および懸濁重合等のいかなる重合方法も問題なく用いられる。溶液重合に使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が、反応に不活性で比較的沸点が高いため好ましい。溶媒は実質的に無水のものが望ましい。

【0030】本発明のラクトン重合体を製造する方法における製造装置の形式は、特に制限を受けない。たとえば、バッチ式、半連続式および連続式の通常の攪拌型反応器、ニーダー型反応器が問題なく使用できる。また、反応系中の圧力、気体雰囲気も特に制限を受けない。0.01 Torr～10気圧、チッ素等不活性ガス、空気等雰囲気の下で任意に反応を行うことが可能である。

【0031】本発明のラクトン重合体を製造する方法において、金属化合物、配位子、ラクトン単量体、開始剤および各種安定剤等の添加方法、添加順序も特に制限を受けなく任意の方法、順序で反応を行うことが可能である。

【0032】以下実施例によって本発明を更に詳細に説

明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0033】[実施例]

実施例1

攪拌機、チッ素導入管、温度計およびコンデンサーを備えた1リットルフラスコにε-カプロラクトン（水分0.005%）500g、金属化合物としてモノブチルトリ酢酸スズ0.02g、配位子としてヘキサメチルホスホリクトリアミド0.01gおよび開始剤としてジエチレングリコール0.5gを仕込み、チッ素をふき込みながら160℃で攪拌した。

【0034】4時間後、白色剛性の結晶性ポリエステルが得られた。このもののゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算数平均分子量、分子量分布値（重量平均分子量/数平均分子量）、重合（反応）率が99%を上回るまでに要する時間および色相（固形分30%キシレン溶液のAPHA値：JIS K 1557）を表1にまとめて記載した。

【0035】実施例2

実施例1の装置と同様の装置に、ε-カプロラクトン（水分0.005%）400g、δ-バレロラクトン（水分0.010%）100g、金属化合物として塩化第1スズ0.03g、配位子としてジアザビスクロウンデセン0.024gおよび開始剤としてエチレングリコール0.3gを仕込み、チッ素をふき込みながら160℃で攪拌した。6時間後透明で極めて粘調なポリエステルが得られた。

【0036】実施例3

実施例1の装置と同様の装置にε-カプロラクトン（水分0.005%）500g、金属化合物としてテトラブチルチタネート0.03g、配位子としてトリフェニルホスフィン0.023gおよび開始剤としてエチレングリコール16gを仕込み、チッ素をふき込みながら140℃で攪拌した。

【0037】7時間後白色ろう状のポリエステルが得られた。

【0038】実施例4

実施例1の装置と同様の装置に、ε-カプロラクトン（水分0.005%）500g、金属化合物としてジブチルスズオキシド0.02g、配位子としてトリフェニルホスフィンオキシド0.022gおよび開始剤としてジエチレングリコール58gを仕込み、チッ素をふき込みながら140℃で攪拌した。8時間後白色ワックス状のポリエステルが得られた。実施例2、3および4で得られたものの物性を実施例1と同様に測定し、その結果を表1にまとめて記載した。

【0039】比較例1～4

実施例1～4の装置と同様な装置に、それぞれ実施例1～4で用いた配位子を添加することなく、それ以外はそ*

*それぞれ実施例1～4と同様な配合割合で、ラクトン単量体、金属化合物および開始剤を仕込み、まったく同様な条件下で重合した。重合率が99%を上回るまでに要する時間および得られたものの物性を実施例1～4と同様に測定し、その結果を併せて表1に記載した。また実施例1および比較例1における、反応時間と重合率の関係を図1に示した。

【0040】なお、実施例1～4において、金属化合物を使用しないで、配位子のみで反応を行ったところ、重合はほとんど進行しなかった。

【0041】実施例5

実施例1の装置と同様の装置にε-カプロラクトン（水分0.005%）300g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート342g、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル3g、金属化合物としてモノブチルスズヒドロキシドオキシド0.03gおよび配位子としてトリフェニルホスフィンオキシド0.04gを仕込み、空気をふき込みながら100℃で攪拌した。

【0042】ε-カプロラクトンの重合率をガスクロマトグラフィーで測定していったところ8時間で重合率が99%を上回った。このラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレートはAPHA値（JIS K 1557）10と色相が良く、これに他のモノマーを共重合させたところ良好なるアクリルポリオール樹脂が得られた。

【0043】比較例5

実施例1の装置と同様の装置に、実施例5で用いたトリフェニルホスフィンオキシドを添加することなく、それ以外は実施例5と同様な配合割合で、ε-カプロラクトン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ハイドロキノンモノメチルエーテルおよびモノブチルスズヒドロキシドオキシドを仕込み、まったく同様の条件下で攪拌した。このものは、ε-カプロラクトンの反応率が99%を上回るまで15時間を要した。このもののAPHA値（JIS K 1557）は50と若干着色がみられた。実施例5および比較例5における、反応時間と反応率の関係を図2に示した。なお比較例5における、モノブチルスズヒドロキシドオキシドを使用しないでトリフェニルホスフィンオキシドのみで反応を行ったところ、反応はほとんど進行しなかった。

【0044】

【発明の効果】表1、図1および図2において示されるように、スズ化合物等にトリフェニルホスフィンオキシド等の配位子を配合することによって、ラクトン単量体の重合（開環付加）速度を著しく速める効果があることが明確になった。

【0045】さらに配位子を添加することで、得られたポリエステルの色相やその他の物性が向上した。（以下余白）

表1 実施例・比較例・重合時間・物性一覧表

金属	反応	重合率	数平均	分子量	色相*
----	----	-----	-----	-----	-----

	化合物 *	温度 (°C)	99%時間	分子量	分布	(APHA)
実施例 1	A	160	4	116000	1.50	1.0
実施例 2	B	160	6	102000	1.68	1.0
実施例 3	C	140	7	2000	1.60	1.0
実施例 4	D	140	8	1000	1.54	1.0
比較例 1	A	160	8	111000	1.55	3.0
比較例 2	B	160	10	98000	1.72	3.0
比較例 3	C	140	13	2000	1.75	5.0
比較例 4	D	140	25	1000	1.60	5.0

注(1)色相：NV30% キシレンドープ

(2)使用触媒の略号は下記の物質を示す。

【0046】(3) 重合率99%時間というのは合率が99%を上回るのに要する時間を示す。

【0047】

A: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_3$

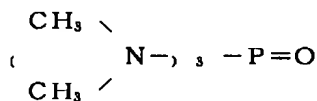
B: SnCl_2

C: $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$

D: $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \backslash \\ \text{Sn}=\text{O} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 / \end{array}$

(4): 実施例1~4においては下記構造の配位子を使用した。

【0048】実施例1:



実施例2: 下記化学式1

【化1】

* 実施例3: PPh_3

実施例4: O=PPh_3 (以下余白)

20 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1および比較例1における重合率の経時変化を示すグラフ。

【図2】図2は実施例5および比較例5における反応率の経時変化を示すグラフ。

【符号の説明】

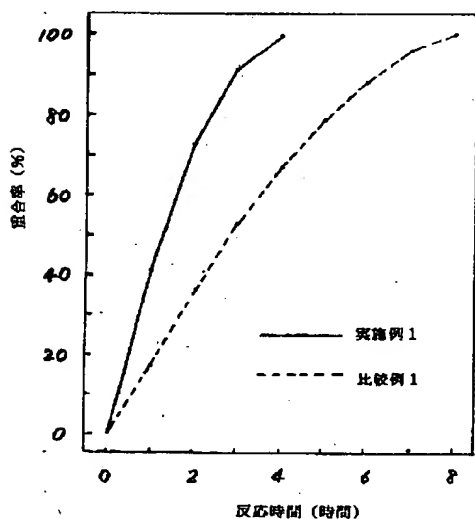
なし

(以下余白)

*

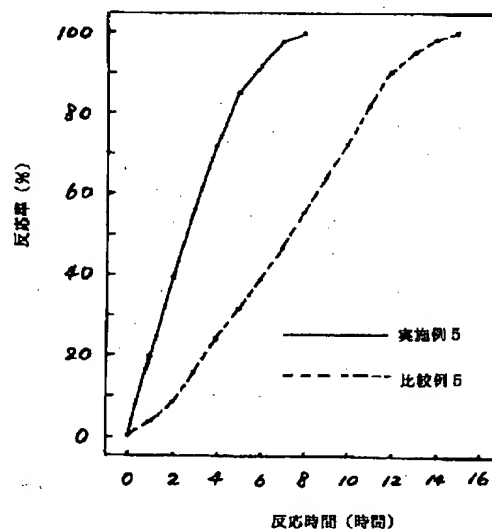
30

【図1】



ポリ(ε-カプロラクトン)の重合速度比較

【図2】



2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの
ポリ(ε-カプロラクトン)の付加反応速度比較